



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

Relatório de Estágio

Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(vinil álcool) reticuladas com ácido sulfúrico para aplicação como condutores protônicos

Acadêmica: Nataly Castro
Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Co-Orientadora: Doutoranda Maria Alice Witt

Florianópolis, novembro de 2008

NATALY CASTRO

**Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(vinil
álcool) reticuladas com ácido sulfúrico para aplicação como
condutores protônicos**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química
Bacharelado, semestre de 2008/2
Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado

Coordenadora de Estágio: Inês Maria Costa Brighente
Orientador de Estágio: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Co-Orientadora: Doutoranda Maria Alice Witt

Florianópolis, SC
2008

Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(vinil álcool)
reticuladas com ácido sulfúrico para aplicação como condutores
protônicos

Nataly Castro

Este trabalho foi julgado para a obtenção do título de Bacharel em Química

Prof. Dr. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágio

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Prof. Dr. Luis F. Probst

Prof. Dr. Nito Debacher

*Dedico este trabalho à
Deus e à minha
família*

*“Porque tu és a minha rocha e a
minha fortaleza; pelo que,
por amor do teu nome,
guia-me e encaminha-me”*

Salmo 31:3

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa agradeço a Deus por ter me dado forças para prosseguir esse curso de graduação, mesmo com tantas dificuldades, nunca me faltou saúde e garra.

Aos meus familiares, Ana minha mãe, Daniel meu irmão, Gentilia minha avó, João meu avô, Ester minha tia, que sempre me incentivaram e apoiaram durante minha vida.

Ao meu amado namorado Renato pelo seu amor e carinho, que foram de fundamental importância para que eu pudesse realizar esse trabalho.

Ao professor Alfredo pela amizade, paciência e dedicação durante a orientação deste trabalho.

A doutoranda Maria Alice pelo apoio e ajuda nos momentos que precisei.

Aos meus grandes amigos e parentes de Itajaí, que até hoje fazem parte da minha vida.

A todos os amigos que fiz durante esses quatro anos, em especial a Joyce, Luiza, Maressa, Aline, Renata, Carol, Elisa, Lu, Andréia e Raquel pelas valiosas discussões e amizade durante esse tempo.

A todos os colegas e amigos do POLIMAT pela companhia e apoio na realização deste trabalho.

A UFSC e a todos os professores do departamento de Química, que me transmitiram os seus conhecimentos ao longo desses anos.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	iii
AGRADECIMENTOS	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIÇÕES	xi
RESUMO	xii
CAPÍTULO 1	
1. Introdução	01
1.1 Considerações Gerais	01
1.2 Revisão Bibliográfica	01
1.2.1 Polímeros	01
1.2.2 Biopolímero quitosana QT	02
1.2.3 Poli(vinil álcool) PVA	03
1.2.4 Blendas Poliméricas	03
1.2.5 Reticulação	04
1.2.6 Célula a Combustível	04
1.2.6.1 <u>Condução protônica</u>	05
CAPÍTULO 2	
2.1 Objetivo	06
2.2 Objetivos específicos	06
CAPÍTULO 3	
3.1 Materiais	07
3.2 Métodos de Caracterização	07
3.2.1 Caracterização da amostra de QT	07
3.2.1.1 <i>Determinação da massa molar média viscosimétrica</i>	07
3.2.1.2 <i>Titulação condutométrica: Determinação do grau de desacetilação - GD</i>	08
3.2.2 Preparação e caracterização das blendas de QT/PVA	09
3.2.2.1 <i>Obtenção das blendas de QT/PVA</i>	09
3.2.2.2 <i>Espectroscopia na região do infravermelho – IV</i>	09
3.2.2.3 <i>Ensaio de absorção de vapor de água – A</i>	09
3.2.2.4 <i>Calorimetria exploratória diferencial - DSC</i>	10
3.2.2.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura – MEV</i>	10
3.2.2.6 <i>Reticulação das blendas de QT/PVA</i>	10
3.2.2.7 <i>Capacidade de troca iônica – IEC</i>	11
3.2.2.8 <i>Condutividade elétrica</i>	11

3.2.2.9 Condutividade protônica	11
---------------------------------	----

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados e Discussão	13
4.1.1 Caracterizações da quitosana	13
4.1.1.1 Determinação da massa molar média viscosimétrica	13
4.1.1.2 Titulação condutométrica: Determinação do grau de desacetilação	14
4.1.2 Caracterização das blendas de QT/PVA	15
4.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho – IV	15
4.1.2.2 Calorimetria Exploratória diferencial – DSC	16
4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	17
4.1.3 Caracterizações das blendas reticuladas com H ₂ SO ₄	18
4.1.3.1 Determinação da % de ácido sulfúrico reticulado nas blendas de QT/PVA	18
4.1.3.2 Capacidade de troca iônica – EIC	19
4.1.3.3 Absorção de vapor de água – A	20
4.1.3.4 Condutividade elétrica	21
4.1.3.5 Condutividade protônica	22

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusões	23
----------------	----

CAPÍTULO 6

6.1 Referências Bibliográficas	24
--------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação das estruturas químicas parciais da quitina e quitosana.
- Figura 2 Representação da estrutura química parcial do poli (vinil álcool).
- Figura 3 Representação da reticulação da QT com H_2SO_4
- Figura 4 Representação esquemática de uma célula a combustível
- Figura 5 Representação esquemática da célula de medida de condução protônica.
- Figura 6 Gráfico da razão $n_{\text{esp}}/[\text{QT}]$ em função da $[\text{QT}]$.
- Figura 7 Variação da condutividade das espécies no meio em função do volume de NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ adicionado.
- Figura 8 Espectro de IV para das blendas de QT/PVA em diferentes proporções na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.
- Figura 9 Micrografia de superfície (A, B e C) e da secção transversal (D, E e F) das blendas 60/40, 70/30 e 80/20 respectivamente.
- Figura 10 Gráfico de Absorção máxima de vapor H_2O (UR 100%) em função da percentagem de QT nas blendas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tempos de escoamento e variação da viscosidade relativa da QT.
Tabela 2	Temperaturas de transição vítrea e temperaturas de fusão, relativos aos componentes das blendas de QT/PVA.
Tabela 3	Valores referentes à percentagem de H_2SO_4 0,1 mol L ⁻¹ que interage com as blendas de QT/PVA em diferentes tempos.
Tabela 4	Valores referentes à percentagem de H_2SO_4 que interage com as blendas de QT/PVA.
Tabela 5	Valores de IEC obtidos para os diferentes sistemas de QT/PVA.
Tabela 6	Condutividade elétrica obtida para as blendas QT/PVA sem reticulação e reticuladas com H_2SO_4 .
Tabela 7	Valores de condutividade protônica medidas em solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L ⁻¹ .

LISTA DE ABREVIações

Notações

A	absorção de vapor de água
c	concentração
DSC	calorimetria exploratória diferencial
GD	grau de desacetilação
IV	espectroscopia na região do infravermelho
MM	massa molar
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m	massa
n	número de mols
PVA	poli(vinil álcool)
QT	quitosana
SCE	eletrodo de calomelano saturado
TGA	análise termogravimétrica
T _g	temperatura de transição vítrea
T _m	temperatura de fusão
t	tempo
η	viscosidade
V	volume
UR	umidade relativa
IEC	capacidade de troca iônica
ΔH	variação de entalpia
Si	silício

RESUMO

A quitosana, um biopolímero facilmente obtido a partir desacetilação da quitina, apresenta propriedades físicas e químicas adequadas para a obtenção de membranas. Neste estudo foram preparadas blendas de quitosana/poli(vinil álcool) (QT/PVA) reticuladas com ácido sulfúrico, visando a obtenção de um material com características adequadas para aplicação em dispositivos eletroquímicos.

A massa molar da quitosana foi determinada por viscosimetria e o grau de desacetilação através de titulação condutométrica. As bandas de absorção no infravermelho dos grupos funcionais dos componentes na mistura em relação aos componentes puros não apresentaram deslocamento, sugerindo que as blendas apresentam características de imiscibilidade. Tal comportamento foi corroborado pela análise de DSC, cujos valores da temperatura de transição vítrea de cada componente mantiveram-se inalterados.

As blendas de QT/PVA foram reticuladas com ácido sulfúrico visando o aumento na sua condutividade protônica, obtendo-se valores que viabilizam a utilização como eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

1.1 Considerações Gerais

Em tempos na qual catástrofes naturais são cada vez mais freqüentes e devastadoras, as diversas nações do planeta têm se mostrado cada vez mais preocupadas com as conseqüências da mudança climática, sendo esta determinante para o futuro da humanidade. O aquecimento global ocorre principalmente devido o aumento da emissão de gases poluentes, principalmente aqueles derivados da queima de combustíveis fósseis na atmosfera. Por esse motivo, maneiras alternativas de se obter energia têm sido cada vez mais estudadas a fim de minimizar esse efeito.

Uma das possibilidades é a substituição de produtos sintéticos por produtos biodegradáveis ou aqueles disponíveis na natureza. Dentro desse contexto, a utilização de biopolímeros pode incentivar a substituição dos produtos sintéticos e/ou não biodegradáveis.

1.2 Revisões Bibliográficas

1.2.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula que representa uma unidade de repetição. Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, unidos entre si por ligação covalente. Essas macromoléculas podem ser classificadas quanto a sua ocorrência (naturais ou sintéticas), forma molecular (linear, ramificada e reticulada), estrutura química (cadeia carbônica e cadeia heterogênea), método de preparação (adição e condensação), comportamento mecânico (plásticos, elastômeros e fibras), entre outros.

As propriedades físico-químicas são dependentes das características do polímero, tais como massa molar, grau de ramificação, grau de cristalinidade entre outras.

1.2.2 Quitosana – QT

A quitina (2-acetamido-2-deoxi(1,4)- β -D-glicopiranosose) é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. A obtenção da quitosana (2-amino-2-deoxi(1,4)- β -D-glicopiranosose)¹ a partir da quitina é feita através de uma reação de desacetilação, cuja estrutura química da unidade monomérica é apresentada na Figura 1, esta reação é realizada em meio básico e temperaturas elevadas (100°C). A massa molar, pureza e cristalinidade de uma amostra de quitosana podem variar significativamente dependendo da sua fonte de obtenção.^{2,3}

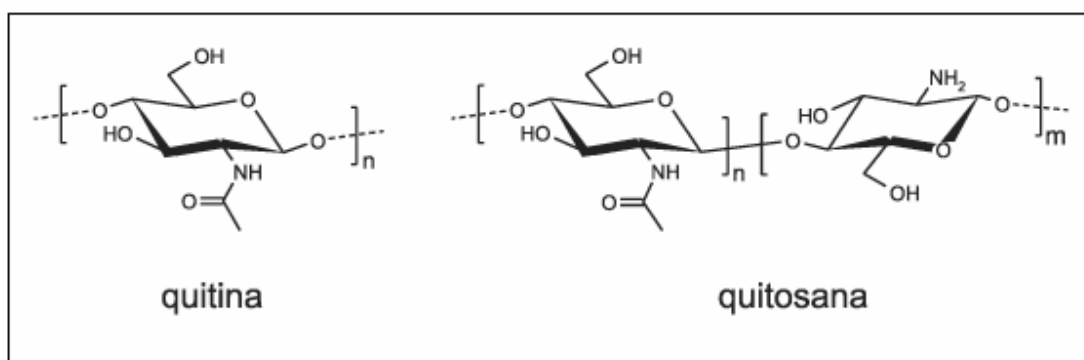


Figura 1. Representação da estrutura química da unidade monomérica da quitina e quitosana.

A quitosana é um polímero que possui grupos hidroxil e amino distribuídos ao longo da sua cadeia capazes de reagir com diferentes compostos. O par de elétrons livre do nitrogênio presente nos grupos amino torna a quitosana solúvel em soluções de ácidos orgânicos diluídos produzindo soluções viscosas. A partir destas soluções, podem ser obtidas fibras ou membranas.^{4,5,6}

Algumas das principais áreas de aplicação da quitosana são: agricultura (mecanismos defensivos e adubo para plantas), tratamento de água (floculante para clarificação e remoção de íons metálicos), indústria alimentícia (fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida e bactericida,

recobrimento de frutas), indústria de cosméticos (esfoliante para a pele, tratamento de acne, hidratante capilar, creme dental) e biofarmacêutica (imunológico, antitumoral, hemostático e anticoagulante), entre outros.^{2,5,7}

1.2.3 Poli (vinil álcool) – PVA

Em 1932, W.O. Hermann e colaboradores estudaram um método de obtenção do PVA a partir da reação do éster polivinílico com álcool absoluto na presença de álcali como catalisador. O princípio de trans-esterificação é utilizado até hoje pelos produtores de PVA.^{8,9}

O PVA, cuja estrutura química da unidade monomérica é apresentada na Figura 2, possui algumas características como facilidade de preparação, obtenção de filmes, biodegradabilidade, resistência química e considerável propriedade mecânica.¹⁰ É classificado como um termoplástico; capaz de amolecer ou enrijecer sob a ação da temperatura, sendo este processo reversível.¹¹

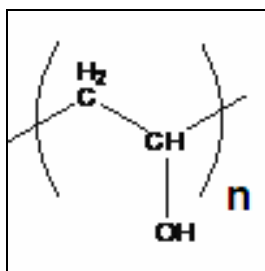


Figura 2. Representação da estrutura química da unidade monomérica do poli(vinil álcool).

1.2.4 Blendas Poliméricas

Blenda polimérica é o produto da mistura física de dois ou mais polímeros. Essa classe de materiais pode apresentar propriedades distintas a dos componentes puros, tornando possível a obtenção de um material com as características desejadas.

1.2.5 Reticulação

Espécies reticulantes são átomos ou moléculas que se ligam covalentemente ou ionicamente às cadeias poliméricas, unindo cadeias adjacentes. Essa reticulação pode ocorrer durante o processo de polimerização ou através de adição desses componentes depois do polímero formado. A mobilidade de um polímero reticulado normalmente diminui, porém a força da rede polimérica aumenta.¹¹

O ácido sulfúrico é uma espécie capaz de realizar reticulação iônica, sendo considerado um excelente reticulante, uma vez que os íons SO_4^{2-} interagem com os grupos NH_3^+ formados promovendo sua fixação de maneira eficiente, conforme ilustrado na Figura 3.¹²

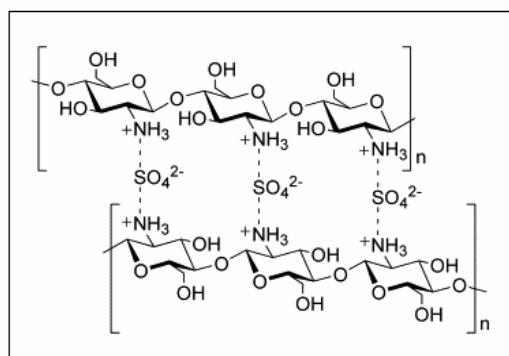


Figura 3. Representação esquemática da reticulação da QT com H_2SO_4 .

1.2.6 Célula a combustível

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em elétrica, gerando apenas água e calor como subprodutos. A Figura 4 apresenta um esquema de uma célula a combustível. O processo de produção de energia elétrica ocorre através da oxidação do combustível (gás H_2) no ânodo da camada catalítica, liberando elétrons para um circuito externo e formando espécies H^+ que se movem através da membrana (impermeável a elétrons e gases). No cátodo essas espécies protônicas reagem com os átomos de oxigênio e os elétrons do circuito externo formando água.^{13,14}

Várias dessas células organizadas em série permitem que esta voltagem alcance níveis necessários para que possa ser utilizada em dispositivos

automotivos. Para que esta tecnologia seja inserida no mercado automobilístico, aspectos relacionados ao custo/benefício (durabilidade, preço e a eficiência) dessas membranas devem ser levados em consideração. Para um bom desempenho, a membrana deve apresentar elevada condutividade protônica, estabilidade térmica, química e mecânica e ser impermeável ao combustível.¹

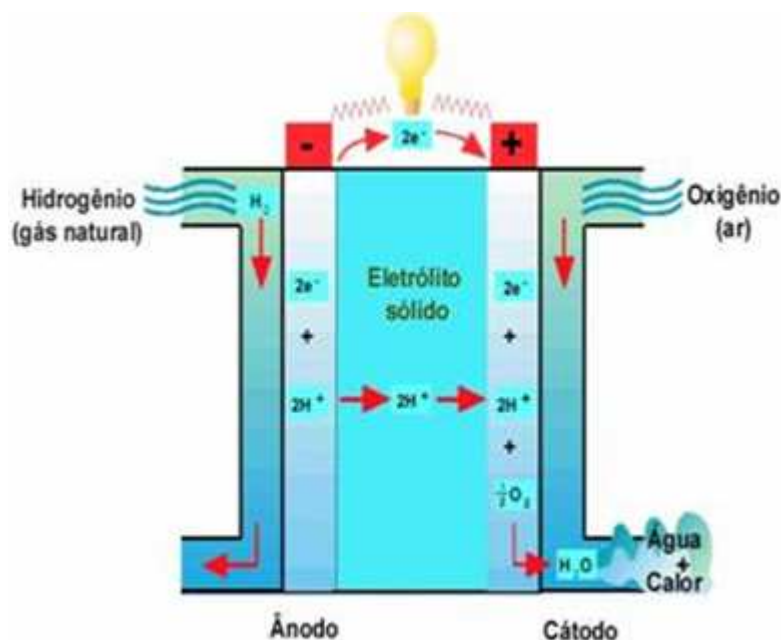


Figura 4. Representação esquemática de uma célula a combustível

1.2.6.1 Condução Protônica

A condução protônica ocorre nos canais hidrofílicos através dos grupos funcionais ácidos distribuídos ao longo das cadeias macromoleculares e de moléculas de água absorvidas na membrana. Para que esse mecanismo seja eficiente é necessário que os grupos ácidos tenham acidez elevada e quantidade de água suficiente no meio, uma vez que estas moléculas atuam de maneira fundamental no mecanismo de condução, atuando na estabilização do próton liberado.¹³

Dentro desse contexto, a utilização de quitosana como matriz polimérica para a obtenção de membranas com capacidade de condução protônica e possível utilização em células a combustível¹¹ é uma boa alternativa, uma vez que este polímero apresenta baixo custo e impacto ambiental.

CAPÍTULO 2

2.1 Objetivo

Preparar e caracterizar blendas de quitosana/poli(vinil álcool) reticuladas com ácido sulfúrico para obtenção de membranas com características de condução protônica.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o grau de desacetilação e a massa molar da quitosana;
- Preparar blendas de quitosana e poli(vinil álcool) em diferentes proporções;
- Reticular as blendas formadas utilizando ácido sulfúrico em diferentes concentrações;
- Caracterizar as blendas QT/PVA pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho;
- Avaliar a estabilidade térmica das blendas formadas utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial;
- Determinar a absorção de vapor de água, troca iônica, condutividade elétrica e protônica das blendas reticuladas com ácido sulfúrico.

CAPÍTULO 3

3.1 Materiais

A quitosana [QT] foi fornecida pela Aldrich. Poli(vinil álcool) [PVA] (grau de hidrólise maior que 99%), ácido clorídrico [HCl] e ácido acético [HOAc] foram fornecidos pela Dinâmica Reagentes Analíticos. Hidróxido de sódio [NaOH], cloreto de sódio [NaCl] e ácido sulfúrico [H₂SO₄], foram fornecidos pela Nuclear. Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

3.2 Métodos de Caracterização

3.2.1 Caracterização da amostra de QT

3.2.1.1 Determinação da massa molar média viscosimétrica

A viscosidade de polímeros ou soluções macromoleculares é definida como a resistência ao escoamento, causada pelo tamanho das cadeias macromoleculares ou enovelamento entre elas. A contribuição do grau de orientação das macromoléculas para a viscosidade diminui consideravelmente com a diluição. O efeito da mobilidade térmica na viscosidade torna-se mais importante.¹⁵

Para soluções poliméricas diluídas, as densidades do solvente e das soluções são aproximadamente iguais. A viscosidade relativa (η_{rel}) é determinada através da razão do tempo de escoamento da solução do polímero pelo tempo de escoamento do solvente. Diminuindo-se 1 do valor da viscosidade relativa tem-se a viscosidade específica ($\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1$). Por fim, a *viscosidade intrínseca*, denotada por $[\eta]$, corresponde ao limite da razão da viscosidade específica/concentração de polímero quando a concentração tende a zero, conforme Equação 1.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{C} \right) \quad (1)$$

A massa molar média da QT foi determinada pelo método viscosimétrico, utilizando-se a equação de Mark-Kunh-Houwink-Sakura (Equação 2), utilizando-se os valores de a e K de 0,93 e $1,81 \times 10^3$ respectivamente.¹⁶ O solvente utilizado foi uma solução aquosa de ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo NaCl numa concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ na temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$[\eta] = K MM^a \quad (2)$$

3.2.1.2 Titulação condutométrica: Determinação do grau de desacetilação - GD

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado através da titulação condutométrica, utilizando-se um condutivímetro digital portátil, modelo CG220 (marca Gehaka) a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Inicialmente dissolveu-se $0,20 \text{ g}$ de QT em 250 mL de uma solução de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de protonar os grupos amino presentes, mantendo-se sob agitação durante 24 h . Em seguida, titulou-se esta solução com NaOH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e a variação da condutividade do meio foi avaliada.¹⁷

O grau de desacetilação foi calculado a partir do volume de base (titulante) gasto para neutralizar os prótons pertencentes à porção protonada dos grupos amino, segundo a Equação 3:

$$GD = \frac{M_{base} \times (V_{final} - V_{inicial})_{base} \times MM_{QT}}{m_{QT}} \times 100\% \quad (3)$$

Onde: M_{base} – molaridade da base

V_{final} – volume final de base

$V_{inicial}$ – volume inicial de base

m – massa de quitosana

MM – Massa molar da unidade monomérica da quitosana

3.2.2 Preparação e caracterização das blendas de QT/PVA

3.2.2.1. Obtenção das blendas de QT/PVA

As blendas de diferentes composições foram preparadas dissolvendo-se QT em ácido acético 1% (v/v) e PVA em água destilada a 60 °C. Em seguida as soluções de QT e PVA foram misturadas nas composições de 80/20, 70/30 e 60/40 m/m respectivamente e mantendo-se sob agitação durante 24 h. Em seguida as soluções foram transferidas para placas de teflon, para a evaporação do solvente. As membranas das blendas e dos componentes puros foram neutralizadas com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3.2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho - IV

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para caracterizar a estrutura molecular de um polímero, apontar interações dipolares e ligações de hidrogênio, além de possibilitar a avaliação da miscibilidade entre os mesmos.^{18,19}

Os espectros vibracionais das blendas QT/PVA foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR modelo 16 PC com resolução de 4 cm⁻¹ na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, utilizando amostras na forma de filmes sob placas de Si.

3.2.2.3. Ensaio de absorção de vapor de água - A

A quantidade de vapor de água absorvida pelas amostras das blendas foi determinada utilizando-se corpos de prova com dimensões 2 cm x 2 cm. Neste teste, as amostras previamente secas sob vácuo até massa constante, foram mantidas em meio com umidade relativa controlada de 100 % .

$$A = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100\% \quad (4)$$

Onde: m_f - massa final

m_i – massa inicial

3.2.2.4. Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica que fornece valores de propriedades térmicas como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) de um sistema polimérico, sendo muito utilizada para a caracterização de blendas e avaliação da sua miscibilidade.^{17,19}

As análises de DSC foram feitas em um aparelho DSC 50 SHIMADZU. As amostras foram previamente secas sob vácuo em dessecador. Após atingir massa constante, aproximadamente 10 mg de amostra foram submetidos a uma varredura térmica partindo-se da temperatura ambiente até 300° C a uma taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, com fluxo de nitrogênio de 50 cm³ min⁻¹.

3.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Esta técnica pode ser utilizada para avaliar as propriedades de superfície e fratura da amostra, além da miscibilidade de sistemas compostos por mais de um componente.

Utilizou-se um microscópio Philips modelo XL 30 pertencentes ao Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras foram previamente colocadas sob suporte metálico e cobertas com ouro com um metalizador modelo POLARON E 500.

3.2.2.6. Reticulação das blendas de QT/PVA

As blendas de QT/PVA de diferentes proporções foram reticuladas imergindo-se as membranas neutras em 100 mL de soluções de H₂SO₄ 0,1 ou 0,5 mol L⁻¹ com tempos pré-determinados de 1, 6 e 24 h. Em seguida, as blendas foram lavadas com água destilada para retirar o excesso de ácido presente e levadas para a capela para evaporação do solvente.

3.2.2.7 Capacidade de troca iônica - IEC

Os valores de capacidade de troca iônica (IEC) foram determinados imergindo-se as amostras (previamente mantidas sob vácuo) em solução aquosa saturada de NaCl por 24 h, para promover a troca dos íons H^+ pelos íons Na^+ .²⁰ Os prótons transferidos à solução foram titulados com solução aquosa de NaOH 0,01 mol.L⁻¹. Os valores de capacidade de troca iônica foram calculados utilizando-se a equação 5.

$$IEC = \frac{M_{base} \times V_{base}}{massa} \quad (5)$$

3.2.2.8 Condutividade elétrica

Um dos parâmetros físicos utilizados na caracterização das propriedades elétricas de um material é a sua *resistividade elétrica*, que constitui uma grandeza relacionada ao impedimento sofrido pelas espécies portadoras de carga. Os valores de condutividade elétrica de um determinado material podem ser obtidos calculando-se o inverso da sua resistividade.

A condutividade elétrica das blendas foi medida com a técnica padrão de duas-pontas, utilizando um eletrômetro modelo Keithley 6517A.

3.2.2.9 Condutividade protônica

A condutividade protônica foi medida utilizando uma célula de vidro semelhante aquela descrita por Slade e colaboradores²¹, no qual dois eletrodos de platina imersos numa solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹ foram conectados a uma fonte de corrente Keithley, modelo 6220, onde correntes de 0,1 a 100 mA foram aplicadas. As correntes aplicadas provocam a eletrólise da água, com formação de hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo. Os dois eletrodos de calomelano saturado (SCE), colocados a uma distância fixa da membrana usando capilares de Luggin, foram conectados a um eletrômetro Keithley, modelo 6517 onde a diferença de potencial desses dois eletrodos de SCE foi medida. As curvas da diferença de potencial versus a corrente aplicada obedecem a Lei de Ohm, o que permite a medida da resistência da célula. A resistência da blenda é a diferença entre a resistência da célula e do eletrólito utilizado (H_2SO_4), medida na

ausência da membrana. A resistência superficial foi calculada pelo produto da área superficial da célula pela resistividade da membrana e a condutividade através da razão entre a espessura do filme pela resistência superficial.

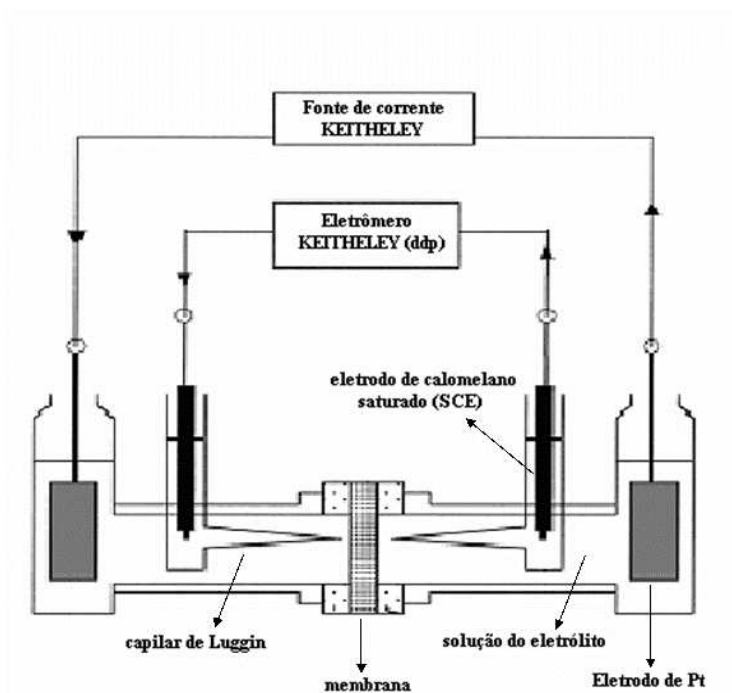


Figura 5. Representação esquemática da célula de medida de condução protônica.

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados e Discussão

4.1.1 Caracterizações da quitosana

4.1.1.1 Determinação da massa molar média viscosimétrica

Utilizando-se um viscosímetro de Ostwald, foram determinados os tempos de escoamento e as viscosidades relativas para soluções de quitosana na faixa de concentração de 0,5 a 20 mmol L⁻¹ (mol da unidade monomérica), cujos valores são apresentados na Tabela 1. A Figura 6 mostra o gráfico da razão η_{esp}/c em função da concentração correspondente de quitosana, cuja extrapolação para concentração zero fornece o valor correspondente a viscosidade intrínseca. A partir da equação de Mark-Kunh-Houwink-Sakura (Equação 2), foi determinado o valor da massa molar viscosimétrica média para a quitosana como igual a 114.000 g.mol⁻¹.

Tabela 1. Tempos de escoamento e a variação da viscosidade relativa da QT.

[QT] (mmol L ⁻¹)	Tempo de Escoamento (s)	η_{rel}
0,0	67,11	----
0,5	72,42	1,08
2,0	85,43	1,27
5,0	119,3	1,78
10,0	201,7	3,00
20,0	506,7	7,55

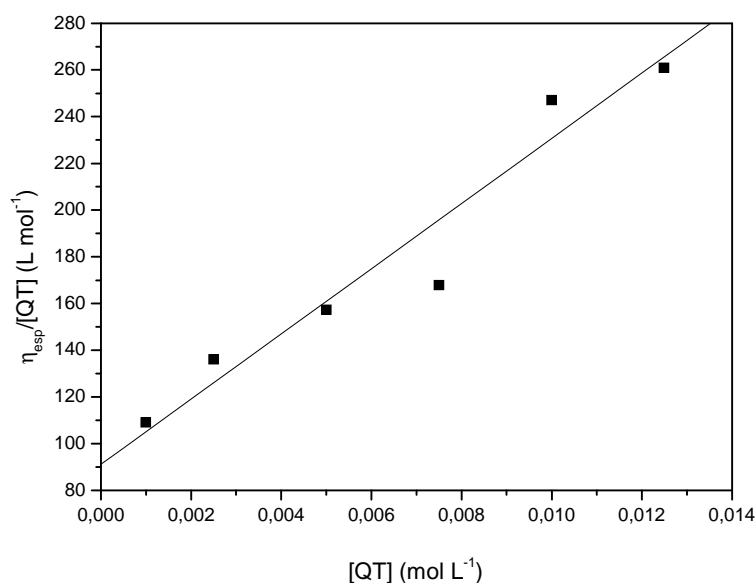


Figura 6. Gráfico da razão $\eta_{\text{esp}}/[QT]$ em função da $[QT]$

4.1.1.2 Titulação condutométrica: determinação do grau de desacetilação - GD

Utilizando o método de titulação condutométrica foi determinado o grau de desacetilação da quitosana a partir do volume de base (titulante) utilizado para neutralizar os prótons pertencentes à porção protonada dos grupos amino presentes, utilizando a equação 3. No início da titulação, os íons H^+ em excesso no meio são neutralizados pela base e a condutividade do meio diminui. Em seguida, os prótons pertencentes aos grupos amino protonados são neutralizados. Após a neutralização desses grupos amino, a condutividade aumenta devido ao excesso de íons OH^- , como mostrado na Figura 7. A média obtida para o valor do GD dessa amostra de quitosana foi igual a 63 %.

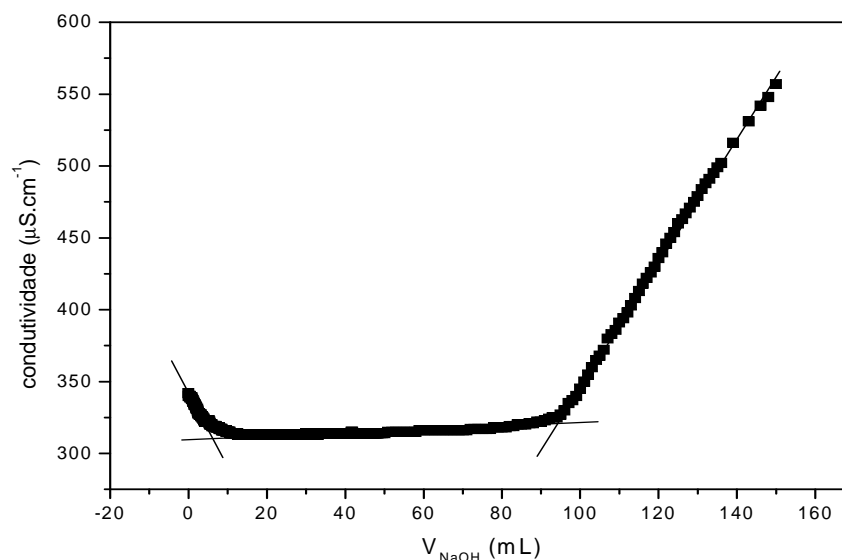


Figura 7. Variação da condutividade das espécies no meio em função do volume de NaOH 0,01 mol L⁻¹ adicionado.

4.1.2 Caracterização das blendas de QT/PVA

4.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho – IV

As blendas de QT/PVA em diferentes proporções foram avaliadas através da espectroscopia na região do infravermelho na região de 4000 – 400 cm⁻¹ conforme apresentado na Figura 8. A banda de absorção característica em 1631 cm⁻¹ está relacionada à presença do grupo amida da porção acetilada da quitosana. A banda de absorção com número de onda característico em 3325 cm⁻¹ sugere a interação intermolecular dos grupos OH, observando-se um alargamento das bandas nesta região com o aumento da quantidade de QT. Estas interações intermoleculares nas blendas podem estar relacionadas à presença de ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas adjacentes de ambos os polímeros. A inexistência de deslocamentos de bandas de absorção destes grupos funcionais sugere a imiscibilidade das blendas de QT/PVA.

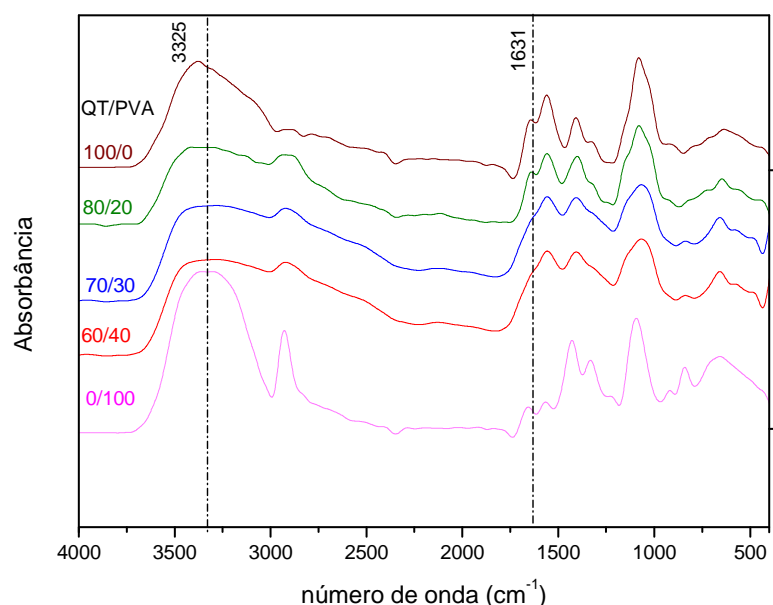


Figura 8. Espectro de IV das blendas de QT/PVA em diferentes proporções na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.2.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A miscibilidade de uma blenda pode ser avaliada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) a partir do deslocamento nos valores de transição vítrea (T_g) dos componentes puros. A Tabela 2 apresenta as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e variação de entalpia (ΔH). Os valores de T_g e T_f das blendas não apresentam variação significativa quando comparadas a dos polímeros puros, considerando o erro experimental, indicando que as blendas são imiscíveis, corroborando com os resultados da espectroscopia de infravermelho.

As temperaturas de fusão determinadas a partir das curvas DSC das blendas correspondem à presença do PVA, uma vez que este polímero é semicristalino com temperatura de fusão definida.

Na tabela 2 também são apresentados os valores da variação de entalpia (ΔH) das blendas analisadas. Como esperado, notou-se um aumento no valor de ΔH à medida que aumenta a quantidade de material semicristalino (PVA) nas blendas, no entanto, pode ser observado que a presença de QT nas blendas influenciou no grau de cristalinidade do PVA.

Tabela 2. Temperaturas de transição vítrea e temperaturas de fusão, relativos aos componentes das blendas de QT/PVA.

% QT/PVA (m/l)	T _g (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH* (J/g)	ΔH (J/g)
100/0	---	116	---	---	---
80/20	88	121	---	---	13
70/30	92	118	225	6	19
60/40	88	126	225	12	25
0/100	75	---	228	63	63

*Calculado para 1g de blenda. (Experimental)

* *Calculado considerando a quantidade de PVA na amostra.

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A morfologia dos filmes de quitosana pode ser afetada pela natureza do solvente, massa molar, grau de desacetilação e taxa de evaporação do solvente.

11

As micrografias de superfície e fratura das membranas das blendas nas composições de 60/40, 70/30 e 80/20 são mostradas na Figura 9. As micrografias de todos os sistemas são características de membranas densas.

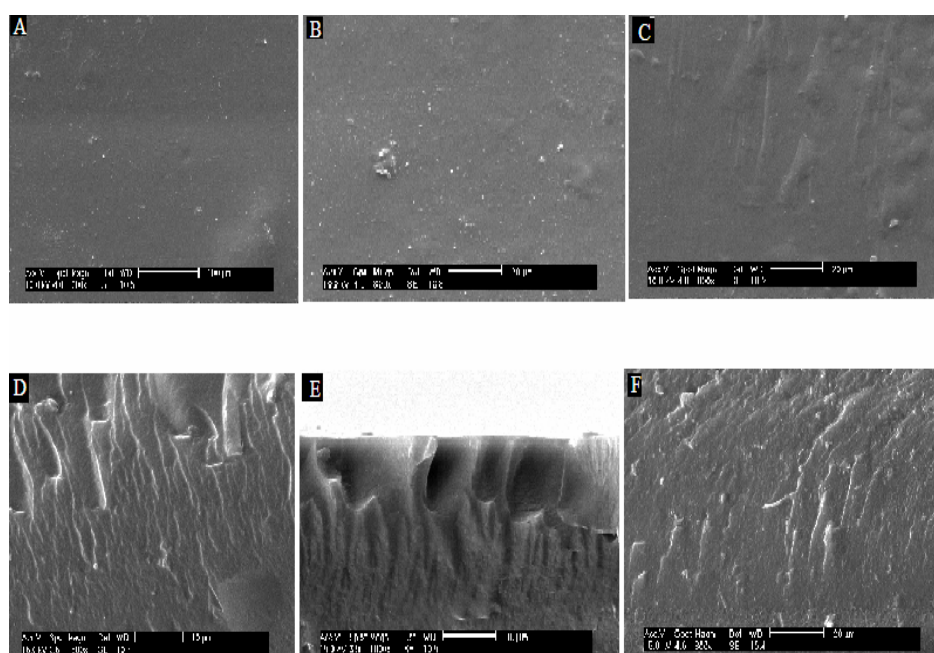


Figura 9. Micrografia de superfície (A, B e C) e da secção transversal (D, E e F) das blendas 60/40, 70/30 e 80/20 respectivamente.

4.1.3 Caracterização das blendas reticuladas com H_2SO_4

4.1.3.1 Determinação da percentagem de H_2SO_4 reticulado nas blendas de QT/PVA

As concentrações de H_2SO_4 utilizadas para reticular as blendas foram 0,1 e 0,5 mol L^{-1} . A percentagem de ácido que reticula as diferentes blendas de QT/PVA foi determinada titulando-se a solução de ácido sulfúrico remanescente na placa de Petri com NaOH 0,2 e 1,0 mol L^{-1} respectivamente, determinando-se assim a concentração de ácido que restou na placa.

A influência do tempo na percentagem de reticulação foi feita imergindo as membranas das blendas nas soluções de ácido sulfúrico por 1, 6 ou 24 h. Os dados obtidos mostraram que após 1 h o máximo da percentagem de reticulação foi alcançado. Na tabela 3 encontram-se os demais valores correspondentes a percentagem de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} que interagiu com as diferentes blendas de QT/PVA submetidas a diferentes tempos.

Tabela 3. Valores referentes à percentagem de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} que interage com as blendas de QT/PVA em diferentes tempos.

% QT/PVA (m/m)	% de reticulação ($n_{\text{reticulados}}/n_{\text{QT}}$)		
	1 h	6 h	24 h
100/0	59	59	59
80/20	59	59	59
70/30	61	61	61
60/40	56	56	56

A porcentagem de reticulação aumenta com a quantidade de QT nas blendas, já que os grupos amino são os que participam da reação de reticulação; observando que a membrana composta apenas de PVA não apresentou variação na concentração de ácido utilizado na reticulação.

Na tabela 4 são mostrados os valores de percentagem de ácido que interage com as blendas de QT/PVA em diferentes concentrações de H_2SO_4 . Observa-se que a percentagem de reticulação nas blendas também aumenta com o aumento

da concentração de ácido sulfúrico devido ao maior número de mols de agente reticulante no meio.

Tabela 4. Valores referentes à percentagem de H_2SO_4 que interage com as blendas de QT/PVA.

% QT/PVA (m/m)	Em 100 mL de H_2SO_4 (1 h)	
	% de reticulação ($n_{\text{reticulados}}/n_{\text{QT}}$)	
	0,5 mol L^{-1}	0,1 mol L^{-1}
100/0	97	57
80/20	95	57
70/30	92	57
60/40	98	56

4.1.3.2 Capacidade de troca iônica - IEC

A capacidade de troca iônica é uma medida quantitativa capaz de verificar quantos grupos presentes na rede polimérica são capazes de realizar troca iônica dependendo das condições experimentais. Os valores obtidos para as membranas nas diferentes composições estão apresentados na Tabela 5. O aumento da quantidade de ácido aumenta o valor de IEC, com um valor de 0,021 mmol g^{-1} para a membrana de QT reticulada com 0,1 mol L^{-1} e 0,029 mmol g^{-1} para o mesmo sistema reticulado com 0,5 mol L^{-1} . O aumento gradativo nos valores de IEC com o aumento da quantidade de QT adicionada ocorre devido à presença de um maior número de grupos $-\text{NH}_3^+$ protonados remanescentes no meio, favorecendo a troca de prótons com os íons Na^+ . De fato, quando a membrana é submetida a uma solução aquosa saturada de NaCl, os grupos com capacidade de doação protônica trocam esses íons pelos cátions Na^+ presentes em excesso no meio. Assim, a troca iônica ocorrida torna possível a detecção quantitativa desses grupos através da titulação colorimétrica. Observa-se também que existe uma maior capacidade de troca iônica para as blendas com maior quantidade de quitosana, porém estas não foram muito significativas.

Tabela 5. Valores de IEC obtidos para os diferentes sistemas de QT/PVA.

% QT/PV (m/m)	Capacidade de Troca Iônica (mmol g ⁻¹)		
	Blendas sem reticulação	Blendas reticuladas com H ₂ SO ₄	
		0,1 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹
100/0	0,021	0,021	0,029
80/20	0,020	0,020	0,026
70/30	0,014	0,015	0,024
60/40	0,012	0,017	0,014

4.1.3.3 Ensaio de absorção de vapor de água

A mudança na quantidade de água retida pelas blendas quando submetidas a uma atmosfera com umidade relativa controlada, pode indicar a presença de reticulação entre as cadeias poliméricas ou ainda o comprometimento dos grupos hidrofílicos por outros tipos de interação existentes. A quantidade de vapor de água absorvido pelas amostras com controle inicial de massa foi determinada através da Equação 4

A quitosana é um biopolímero constituído de unidades monoméricas formadas por anéis de monossacarídeos contendo grupos hidrofílicos que facilmente retêm/prendem as moléculas de água dentro dessas cavidades através de ligações de hidrogênio.

Os valores da quantidade máxima de vapor de água absorvido pelas blendas de QT/PVA sem e com reticulação são apresentados na Figura 10 e referem-se ao tempo de 120 h. A partir dos resultados obtidos, observa-se que as blendas de QT/PVA sem reticulação, têm maior capacidade de absorção de água uma vez que não há reticulação das cadeias poliméricas adjacentes e, conseqüentemente, os grupos hidrofílicos estão livres para interagir com as moléculas de água disponíveis no meio. Também é observado que com o aumento da quantidade de QT há um aumento da absorção de vapor de água, uma vez que este polímero possui mais grupos capazes de realizarem ligação de hidrogênio com a água.

A capacidade de hidratação de cada membrana está relacionada entre outros fatores, com a presença e distribuição de grupos hidrofílicos na rede polimérica. Este parâmetro é importante para viabilização destes sistemas como

membranas de condução, uma vez que a maioria dos mecanismos de condução protônica reportados na literatura considera as moléculas de água como cruciais na condução dos prótons através da membrana.^{22,23}

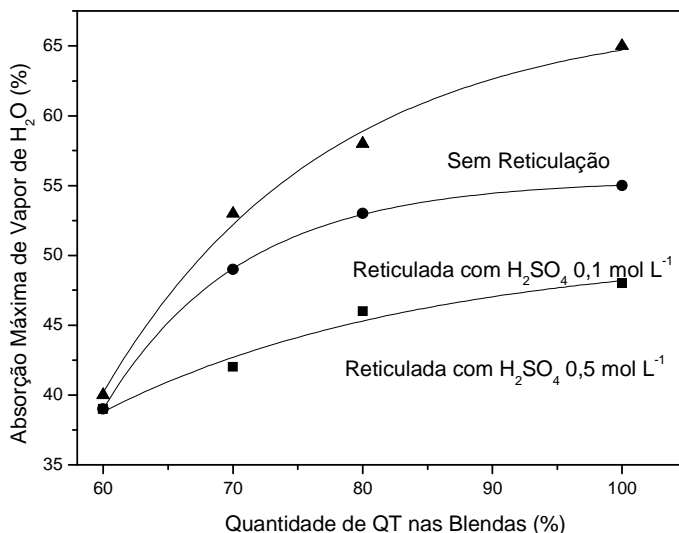


Figura 10. Gráfico de Absorção máxima de vapor H₂O (UR 100%) em função da percentagem de QT nas blendas.

4.1.3.4. Condutividade elétrica

Os valores de condutividade elétrica obtidos são mostrados na Tabela 6 e encontram-se dentro da faixa característica de materiais isolantes 10^{-9} até 10^{-22} S cm⁻¹.²⁴

Tabela 6. Condutividade elétrica obtida para as blendas QT/PVA sem reticulação e reticuladas com H₂SO₄

Condutividade elétrica ($\times 10^{-11}$ S cm ⁻¹)			
% QT/PVA (m/m)	Blendas não reticuladas	Blendas reticuladas com H ₂ SO ₄	
		0,1 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹
100/0	7,67	17,4	10,1
80/20	2,85	8,62	6,28
70/30	3,97	4,01	2,95
60/40	1,16	2,37	1,87

4.1.3.5 Condutividade protônica

Os valores de condutividade protônica das blendas de QT/PVA pré-tratadas sob umidade relativa de 100 % a 25 °C foram medidos em meio aquoso de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e calculados a partir das equações descritas no item 3.2.2.9 (Tabela 7).

Tabela 7. Valores de condutividade protônica medidas em solução aquosa de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

% QT/PVA (m/m)	Condutividade protônica (x 10 ⁻² S cm ⁻¹)		
	Blendas não reticuladas	Blendas reticuladas com H ₂ SO ₄	
		0,1 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹
100/0	5,7	8,5	14,6
80/20	5,0	6,2	9,5
70/30	3,6	4,1	7,8
60/40	3,5	4,0	6,0

A condutividade protônica aumentou conforme o aumento da quantidade de ácido adicionado alcançando o valor de 14,6 x 10⁻² S cm⁻¹. Com o aumento da quantidade de quitosana nas blendas há um aumento na condutividade protônica, visto que esta possui maior quantidade de grupos capazes de interagir com as moléculas de H₂SO₄ e conseqüentemente realizar o transporte dos prótons.

CAPÍTULO 5

5.1 Conclusões

As análises de espectroscopia de infravermelho e calorimetria exploratória diferencial sugerem que as blendas de QT/PVA são imiscíveis, uma vez que não foram observados deslocamentos das bandas de absorção dos espectros e as temperaturas de transição vítrea permaneceram inalteradas, independentemente da proporção dos componentes nas blendas. As micrografias eletrônicas mostraram que a morfologia das blendas de QT/PVA é característica de membranas densas.

Após a reticulação foi possível observar que o grau de reticulação nas blendas aumenta com a quantidade de quitosana presente. Este foi maior que 93% ($n_{\text{reticulados}}/n_{\text{QT}}$) para as blendas reticuladas com 0,5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. Os valores de IEC mostraram que as blendas com maior grau de reticulação possuem maior capacidade de troca iônica, visto que uma maior quantidade de ácido está presente e conseqüentemente maior é a presença de grupos -NH_3^+ remanescentes no meio, favorecendo a troca de prótons com os íons Na^+ .

Os valores de condutividade elétrica medidos para as diferentes blendas estão na faixa de 10⁻¹¹ S cm⁻¹ e se enquadram como materiais isolantes. A condutividade protônica das blendas encontra-se na ordem de 10⁻² S cm⁻¹. Observou-se que a condutividade protônica aumentou conforme o aumento da quantidade de ácido adicionado alcançando o valor de 14,6 x 10⁻² S cm⁻¹ para a membrana de QT.

Os dados obtidos nesse trabalho mostram que materiais derivados da quitosana apresentam consideráveis propriedades de absorção de água, estabilidade química, capacidade de troca iônica, condutividade protônica, entre outros, tais como aquelas requeridas para materiais com possível aplicação como membranas de eletrólitos poliméricos

CAPÍTULO 6

6.1 Referências Bibliográficas

1. AZEVEDO, V. V. C., CHAVES S. A., BEZERRA D. C., FOOK M. V. L., COSTA A. C. F.M. - *Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais* - **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3 (2007)27-34.
2. MUZZARELLI, R. – **Chitin in Nature and Technology** – Ed. PLENUM PRESSA, New York and London,1986.
3. KAPLAN, D.L. – **Biopolymers from Renewable Sources** – Ed. SPRINGER-VERLAG, Berlin, 1998.
4. BEPPU, M.M.; VIERIA, R.S.; AIMOLI, C.G.; SANTANA, C.C. *Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water adsorption*. **Journal of Membrane Science**, 301, 126-130, 2007.
5. CHIERIGHINI, J. – *Desenvolvimento de Filme Foto-curável a partir do sistema quitosana-pva-dicromato de amônio* - **Dissertação de Mestrado**, UFSC, Florianópolis, 1996.
6. BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; MENEGHETTI, E.; DA SILVA, M.G.C.; BEPPU. M.M. - *Evaluation of batch adsorption of chromium íons on natural and crosslinked chitosan membranes* - **Journal of Hazardous Materials**, 2007.
7. RINAUDO, M.; DOMARD, A. *Solucion properties of chitosan*. In: *AkjK-Braek G, Anthonsen T, Sandford P, editors. Chitin and Chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*. London and New York: Elsevier; 1989.
8. KIRK – OTHMER. Poly(vinyl alcohol) – **Encyclopedia of Chemical Technology** – Ed. John Wiley & Sons, New York, 1982.

9. FIORI, S. – *Remoção seletiva de níquel em cápsulas de quitosana/álcool polivinílico adsorvidas com o agente quelante dimetilglioxima* – **Dissertação de Mestrado**, UFSC, Florianópolis, 1996.
10. CHENG-HO, C.; FANG-YU, W.; CHING-FENG, M.; WEI-TUNG, L.; CHING-GONG, H. – *Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films* – **Biological Macromolecules**, 2007.
11. WITT, M. A. – *Caracterização e avaliação das propriedades físico-químicas de quitosana exerta com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli(vinil-álcool)/ácido sulfossuccínico*. – **Dissertação de Mestrado**, UFSC, Florianópolis, 2008.
12. CUI, Z.; XIANG, Y.; SI, J.; YANG, M.; ZHANG, Q.; ZHANG, T. – *Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes* – **Carbohydrate Polymers** – 111-116, 2008.
13. DA CONCEIÇÃO, T. F.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. – *Poly (ether ketone) derivatives: synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers* – **Materials Science & Engineering. C Biomimetic Materials Sensors and Systems**, 2008.
14. CONCEIÇÃO, T. F., BERTOLINO, J. R., BARRA, G. M. O., MIRESKI, S. L., JOUSSEF, A. C., PIRES, A. T. N., *Preparation and characterization of poly (ether ether ketone) derivatives*, **Journal Brazilian Chemical Society**, 19 (1), 111-116, 2008.
15. LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. – **Caracterização de Polímeros** – Ed. E-paper, Rio de Janeiro, 2001.

16. ROBERTS, G.A.F.; DOMSZY, J.G. *Determinacion of the viscosimetric constants for chitosan* - **International Journal of Biological Macromolecules** - 4,374, 1982.
17. VIEIRA, S.R.; BEPPU, M.M. – *Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg (II) ions* - **Colloids and Surfaces**, 196-207, 2006.
18. SILVESTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. – **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** – Ed.LTC, Rio de Janeiro, 2000.
19. CANEVAROLO, S. V. Jr. – **Técnica de Caracterização de Polímeros** – Ed. ARTLIDER, São Carlos, 2004.
20. ROEDER, J., ZUCOLOTTI, V., SHISHATSKIY, S., BERTOLINO, J. R., NUNES, S.P, PIRES, A.T.N., *Mixed conductive membrane: aniline polymerization in an acid SPEEK matrix*, **Journal Membrane Science**, 279 (1-2),70-75, 2006.
21. SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. *Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 149(12), A1556-A1564, 2002.
22. KHAN, A.A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. *Solid polymer electrolyte membranes or fuel cell application*. **Journal of Membrane Science**, 259, 10-26, 2005.
23. EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A.A.; STIMMING, U. *Electrophysical Properties of Polymer Electrolyte Membranes: A Random Network Model*. **Journal of Physical Chemistry B**, 101, 10807-10820, 1997.
24. CALLISTER, W.D. Jr. – **Materials Science and Engineering: An Introduction** – Ed. JOHN WILEY & SONS, INC., United States of America, 2000.